

**Московский Государственный Университет им.
М.В.Ломоносова
Химический факультет**

Получение 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола

Курсовая работа по органической
химии студентки 3xx группы
XXXXXX X.X.

Научный руководитель: XXXXXXXX X.X.

Преподаватель: XXXXXX X.X.

Москва-2009

Содержание

1. Введение

2. Литературный обзор

2.1. Методы синтеза *n*-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола

2.2. Методы синтеза 4-изопропилен-2,6-ди-трет.-бутилфенола

2.3. Методы синтеза бис-[2-(4-окси-3,5-трет.-бутилфенил)аллил]палладийдихлорида

3. Схема синтеза

4. Экспериментальная часть

4.1. Получение 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола

4.2. Получение 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола

4.2.1. Очистка ди-*n*-бутилового эфира [Юрьев]

4.2.2. Получение реактива Гриньяра [Ю].

4.2.3. Получение 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола [3*]

5. Обсуждение результатов

6. Выводы

7. Список литературы

8. Благодарности.

1. Введение

Среди большого многообразия различных типов фенолов отдельную группу составляют пространственно-затруднённые фенолы. Обычно под понятием «пространственно-затруднённые (экранированные) фенолы» подразумевают 2,6-диалкифенолы и их многочисленные производные. Особенности их строения приводят к появлению новых свойств. Так, пространственно-затруднённые фенолы могут легко взаимодействовать с различными радикалами, образуя относительно малоактивные феноксильные радикалы [1].

Это свойство позволяет использовать их использовать для ингибирования радикально-цепных процессов окисления органических соединений. Они широко применяются как антиоксиданты для различных видов топлива, смазочных материалов, масел и пищевых жиров.

Химические свойства пространственно-затруднённых фенолов во многом обусловлены пространственным экранированием гидроксильной группы. Наиболее сильное пространственное влияние оказывают третичные алкильные группы, находящиеся в *орто*-положениях молекулы фенола, поэтому, данная работа посвящена получению производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола.

Ранее было показано, что введение атома металла в ароматическое кольцо феноксильного радикала может по-разному сказываться на его стабильности. Так, в случае непереходных металлов феноксильный радикал оказывается неустойчивым. С другой стороны, переходные металлы существенно стабилизируют соответствующие радикалы.

Свойства металлоорганических производных как антиоксидантов практически не изучены. Поэтому, целью настоящей работы являлось получение палладиевого комплекса, содержащего 2,6-ди-трет.-бутилфенольный фрагмент.

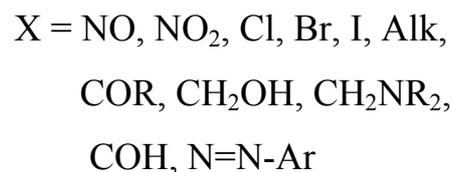
4. Литературный обзор

Исходным соединением для синтеза бис-[2-(4-окси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)аллил]палладийдихлорида был выбран 2,6-ди-трет.-бутилфенол, так как именно он является исходным реагентом для синтеза многих пространственно-затруднённых фенолов. Так же, исходным соединением мог являться и фенол, что потребовало бы дальнейшее получение из него 2,6-ди-трет.-бутилфенола. Основной способ получения 2,6-ди-трет.-бутилфенола представляет собой *ortho*-алкилирование фенола изобутиленом [1].

В связи со специфическими условиями проведения данной реакции (100-105°C, давление 15-18 атм.), не представляется возможным её осуществления в условиях органического практикума.

4.1. Методы синтеза *o*-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола

Пространственно-затруднённые фенолы, не содержащие заместители в *para*-положении, чрезвычайно легко вступают в различные реакции электрофильного замещения, приводящие к соответствующим 4-замещённым-2,6-диалкилфенолам.



В качестве X может выступать алкильная или ацильная группы. Таким образом, по реакции электрофильного замещения из 2,6-ди-трет.-бутилфенола можно получить 4-R- или 4-COR-2,6-ди-трет.-бутилфенолы.

Ацилирование 2,6-ди-трет.-бутилфенола является основным способом получения 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола.

Основным способом ацилирования является ацилирование по Фриделю-Крафтсу в присутствии хлорида алюминия [2,3,4,5,6]. Методики отличаются ацилирующим агентом, растворителем и условиями проведения реакции (растворитель, температурный режим).

Так, в работах [2,3] в качестве ацилирующего агента и растворителя использовали хлорангидрид уксусной кислоты.

Реакцию проводили при 0°C в течение 1 часа, продукт гидролизовали раствором разбавленной соляной кислоты и извлекали гексаном. Выход составил 70%, $t_{пл}$ 147-148°C.

В работе [4] аналогичную реакцию проводили при -20 °C в течение 10 минут, продукт выделяли экстракцией петролейным эфиром. Выход 95%, $t_{пл}$ 148-149°C.

В работе [5] ацилирование уксусным хлорангидридом проводят в среде CS₂ при 0°C в присутствии AlCl₃ в течение часа, продукт извлекают петролейным эфиром. Выход 45%, $t_{пл}$ 150-151°C.

Проведение реакции с уксусным хлорангидридом в качестве ацилирующего агента и растворителя в присутствии AlCl₃ в течение 1 минуты при -10 °C и выделение его с помощью диэтилового эфира описано в [6]. Выход 95%, $t_{пл}$ 146-147°C.

Таким образом, выход реакции ацилирования 2,6-ди-трет.-бутилфенола хлорангидридом уксусной кислоты в присутствии AlCl₃ повышается при понижении температуры и времени проведения реакции.

Следующим распространённым ацилирующим агентом и растворителем одновременно является ангидрид уксусной кислоты в присутствии различных катализаторов [7,8,9,10].

В качестве катализаторов применяются:

- 70 %-ная хлорная кислота HClO_4 [7]. Реакция проводится при комнатной температуре, образовавшееся кристаллическое вещество перекристаллизовывают из спирта, выход 56%, $t_{\text{пл}}$ 147-148°C.
- перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ [8]. Реакционную смесь нагревают при 100 °C в течение 6 часов при перемешивании. Продукт перекристаллизовывают из смеси бензол-петролейный эфир. Выход 95-96%, $t_{\text{пл}}$ 145-146°C.
- межфазный катализатор тетра-н-бутиламмонийбромид в щелочном растворе CH_2Cl_2 [9]. Выход составил 85-91%.
- Сульфодифторуксусная кислота $\text{HO}_3\text{SF}_2\text{COOH}$ в уксусной кислоте [10]. Выход 81, $t_{\text{пл}}$ 141-143°C.

В [11] ацилирующим агентом выступает ангидрид трифторуксусной кислоты $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ в ледяной уксусной кислоте. Реакцию проводят 16 часов, 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол выделяют экстракцией хлороформом. Выход 95%, $t_{\text{пл}}$ 150-151°C

В литературе представлены ряд методов получения 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола, где исходным реагентом не являлся 2,6-ди-трет.-бутилфенол [2,3,12,13,14]. В две стадии 2,6-ди-трет.-бутил-4-этилен-2,5-циклогексадиен-1-она под действием метанола в кислой среде и последующим окислением гексацианоферратом (3) калия в

присутствии бензола и гидроксида натрия получают 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол с суммарным выходом 20%, $t_{пл}$ 144-147°C [2].

Из 4-этил-2,6-ди-трет.-бутилфенола под действием двойного избытка брома в разбавленной уксусной кислоте, проведении реакции в течении 2 часов при 40°C с дальнейшей экстракцией гексаном и перекисталлизацией из водного спирта получают 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол с выходом 21%, $t_{пл}$ 148°C [3].

При действии на 2-бром-4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилциклогексадиен-3,5-он нуклеофильных агентов (первичных и вторичных аминов, MeONa, MeMgBr) образуется смесь 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола и 3,3',5,5',-тетра-трет.-бутилдифенохинона. Выходы 60-65 и 30-35%, соответственно, $t_{пл}$ 147-148°C [12].

Смесь из 4-этил и 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенолов получается при дегидратировании 4-(1-оксиэтил)-2,6-ди-трет.-бутилфенола под действием Al_2O_3 с преимущественным выходом второго (60%) [13].

В работе [14] 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол получают окислением 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола в среде CH_2Cl_2 или в трет-БуОК-DMФА; (трет-БуОК-трет-БуОН) в присутствии кобальт содержащего комплекса Кт.

Для получения 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола был выбран метод ацилирования 2,6-ди-трет.-бутилфенола под действием уксусного ангидрида в присутствии хлорной кислоты, как наиболее простой, доступный и быстрый [7]. Хотя ацилирование хлорангидридом уксусной кислоты в присутствии AlCl_3 даёт более высокие выходы, достаточно проблематичным представляется осуществление необходимого температурного режима (-10°C).

2.2. Методы синтеза 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола

Установлено [15], что 4-изопропенил-2-R-6-R'-фенолы самопроизвольно полимеризуются, что делает сложной их очистку перекристаллизацией.

Возможно, именно это является причиной большого разброса их температур плавления, описанных в литературе (70-85°C).

Стабильность мономера увеличивается с увеличением экранированности гидроксильной группы: незамещённые 4-изопропенилфенолы и их 2-алкил производные с маленьким алкильным заместителем, полимеризуются крайне легко. 2-алкил-4-изопропенилфенолы с бутильным заместителем и, тем более, 2,6-диалкил-4-изопропенилфенолы полимеризуются намного медленнее. В то же время, возможна сополимеризация с кислородом, в результате которой образуется 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол при попытке перекристаллизовать 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенол.

2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенол получают из 3,5-дитретбутил-4-окси-фенил-(бромизопротил)кетона в изопротиловом спирте в присутствии разбавленного водного раствора гидроксида натрия [16]. Реакцию проводят в токе азота при температуре 58-60°C при перемешивании в течении 45 мин. Образовавшийся осадок фильтруют из охлаждённого до 0-5°C. При перекристаллизации из метанола получают продукт с выходом 70%, $t_{пл}$ 78-80°C.

Быстро и количественно 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенол получают изомеризацией 2,6-дитретбутил-4-диметилбензохинона под действием нейтрального и безводного Al_2O_3 в петролейном эфире при нагревании с обратным холодильником в токе азота при температуре 70-80°C [17]. Время проведения реакции 10-15мин. Далее смесь весте с Al_2O_3 переносят на колонку с SiO_2 и промывают петролейным эфиром, $t_{пл}$ 77-78°C.

Использование кислого Al_2O_3 также возможно, однако, это приводит к тому, что выход уменьшается до 50-60%, так как часть изомеризованного продукта остаётся связанной на катализаторе в качестве карбониевого иона. Основной Al_2O_3 как катализатор не применяется, так как пространственно-затруднённые фенолы в щелочных средах окисляются кислородом воздуха.

В работе [18] в качестве исходного реагента берут 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол, из него с помощью реактива Гриньяра получают третичный спирт, дегидратацией которого над нейтральным Al_2O_3 получают 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенол с выходом 75-93% в зависимости от условий проведения реакции (70-80°C в петролейном эфире, в токе азота или 160-180°C/14мм. без растворителя соответственно), $t_{пл}$ 72-75°C.

Достаточно высокий выход (75%) даёт расщепление симметричного 4,4'-изопропилиден-(2,6-ди-трет.-бутилфенола) при 100-250°C в присутствии 1% NaOH в вакууме (2-15мм.), $t_{пл}$ 77-79,5°C, $t_{кип}$ 120-125°C [15].

Смесь продуктов с преимущественным выходом 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола получается в результате двухстадийного щелочного гидролиза 3,5-(t-Bu)₂-4-OHC₆H₂CMe₂SO₂Ph [19].

На первой стадии получается 2,6-ди-трет.-бутил-4-(диметилметилен)циклогексадиен-2,5-он, который обратимо присоединяет гидроксильный ион, являющийся нуклеофилиным агентом, и превращается в третичный спирт. С этим процессом конкурирует дальнейшее элиминирование с образованием изопропенилового заместителя.

В работе [20] описан метод четырёхстадийного синтеза 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола с низким выходом $\cong 5\%$ по следующей схеме:

Исходя из 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола под действием реактива Гриньяра (CH_3MgI), дальнейшим элиминировании в среде абсолютного эфира и перегонки в вакууме можно получить 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола с большим выходом (95%), $t_{\text{пл}}$ 65-75°C. После перекристаллизации из метанола выход продукта понижается до 11%, $t_{\text{пл}}$ 77-79,5°C [2;14].

Для получения 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола из 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола был выбран последний метод, так как его осуществление не требует выделения промежуточного продукта и дополнительных реагентов для проведения элиминирования по сравнению с методом [18], с использованием нейтрального безводного Al_2O_3 на второй стадии.

2.3. Методы синтеза бис-[2-(4-окси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)аллил]палладийдихлорида

Одна из интересных особенностей пространственно-затруднённых фенолов – возможность таутомерного превращения их в соединения с р-хинолидной и хинометидной системами связей, представляющая частный случай кето-енольной таутомерии [22].

Равновесие подобных систем зависит от природы растворителя, pH среды и заместителей. Большое влияние на процесс образования различных соединений из пространственно-замещённых фенолов оказывает и природа атакующего агента.

В неполярных, апротонных растворителях равновесие смещено в сторону фенольной формы, в то время как щелочные растворы, также как и электроотрицательные заместители в пара-положении ароматического кольца позволяют сдвигать равновесие в сторону образования производных хинона. Поэтому, в зависимости от способа синтеза в комплексе может содержаться фенольный или циклогексаденильный фрагмент лиганда.

В то же время в координационной химии хорошо известен факт двойственного реагирования лиганда, склонного к таутомерным превращениям в реакциях комплексообразования. Поэтому, в зависимости от способа синтеза в комплексе может содержаться фенольный или циклогексаденильный фрагмент лиганда.

В работе [22] впервые отмечена двойственная реакционная способность пространственно-затруднённых фенолов при комплексообразовании. Использование в качестве лиганда 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола, существующего в виде двух таутомерных форм, приводит к образованию различных типов комплексов.

Образование π -аллильного комплекса (2) с фенольным заместителем в аллильном фрагменте описано в [23,24]. Реакцию проводили в среде ледяной уксусной кислоты, смещающей равновесие в сторону образования фенольной формы в присутствии хлорида и ацетата натрия. Реакционную смесь нагревали в течении 6 часов, при 80°C, гидролизovali водой, продукт экстрагировали CH_2Cl_2 . Экстракт высушивали над MgSO_4 , растворитель перегоняли в вакууме. Далее добавляли метанол, нерастворившийся осадок отфильтровывали, промывали метанолом и петролейным эфиром. Далее, перекристаллизовали из смеси бензол-гексан (1:1). Выход составил 72%, $t_{\text{пл}}$ 193-194°C (с разложением).

В данной работе синтез бис-[2-(4-окси-3,5-трет.-
бутилфенил)аллил]палладийдихлорида решено было проводить по
описанному выше методу.

5. Схема синтеза

Таким образом, целью данной работы является синтез комплекса палладия, содержащего пространственно затруднённые фенольные заместители из 2,6-ди-трет.-бутилфенола, по следующей схеме:

Механизм реакции получения (2), катализируемой сильной кислотой и относящейся к классу электрофильного замещения в ароматическом ряду, включает три стадии:

1) Образование перхлоратного ацилия.

2) Атака катиона ацилия на замещённый фенол, приводящая к σ -комплексу. Можно полагать, что эта стадия является наиболее медленной (т.е. скоростьопределяющей). Атака направлена исключительно в *para*-положение по отношению к гидроксильной группе.

3) Стадия отщепления протона.

Механизм получения вещества (3) под действием четырёхкратного избытка MeMgI включает следующие стадии:

1) Атака метилмагнийборида гидроксильного атома кислорода и последующая атака по карбоксильному атому углерода.

2) Элиминирование с образованием двойной связи

3) Гидролиз

4. Экспериментальная часть

4.1. Получение 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола [7]

В колбу ёмкостью 100 мл. с мешалкой и капельной воронкой поместили 15г. (0,07моль) 2,6-ди-трет.-бутилфенола. При перемешивании добавили 33мл. (0,3моль) уксусного ангидрида, чтобы весь 2,6-ди-трет.-бутилфенол растворился. Получился жёлтый прозрачный раствор. При постоянном перемешивании реакционной смеси было добавлено 3-4 капли хлорной кислоты. При этом цвет смеси постепенно стал меняться на красный. При охлаждении колбы холодной водой начал образовываться осадок. Для его полного выпадения потёрли стеклянной палочкой о стенки колбы. Осадок был отфильтрован на воронке Бюхнера, промыт дважды небольшими количествами воды и высушен на фильтре. Получилось мелкокристаллическое вещество оранжевого цвета, массой 10,9г. После перекристаллизации из 90 мл. этилового спирта с горячим фильтрованием были получены светло-жёлтыто-розовые кристаллы, массой 7,6г. $t_{пл}$ 148,4-151,4°C (литературные данные – 147-148°C).

4.2. Получение 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола

4.2.1. Очистка ди-н-бутилового эфира [25]

Сначала была проведена проверка эфира на присутствие перекисей: пробу эфира (2-3мл.) встряхивали в пробирке с равным объёмом 2%-ного раствора бромистого калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Эфирный слой стал жёлтого цвета, что говорит о присутствии перекисей.

Для удаления перекисей 250мл. Эфира встряхивали некоторое время с твёрдым гидроксидом калия. Эту операцию проводили до тех пор, пока проба эфира перестала давать реакцию на присутствие перекисей. В полученную смесь был добавлен металлический Na и эфир был перегнан при

$t_{\text{кип}}$ 130-136°C (литературные данные – 140-141°C). При этом остаток в перегонной колбе стал ярко-жёлтого цвета, что говорит о присутствии перекисей. Поэтому к эфиру была добавлена новая порция твёрдого КОН, смесь кипятили 1,5 часа. Раствор стал белого мутного цвета. Далее перегнали эфир над твёрдым КОН, $t_{\text{кип}}$ 136-140°C, при этом отгонялась мутная жидкость. В эфир был добавлен металлический Na и оставлен на ночь. На следующий день была добавлена новая порция металлического Na, смесь кипятили в течение 20 минут, перегнали эфир, $t_{\text{кип}}$ 139-140 °C. Полученный ди-н-бутиловый эфир – бесцветная жидкость, n_D^{20} 1,3995 (лит. данные – 1,3990).

Очищенный ди-н-бутиловый эфир был перелит в склянку из тёмного стекла, добавлен металлический Na.

4.2.2. Получение реактива Гриньяра [25].

Реактив Гриньяра получали по стандартной методике.

В трёхгорлую колбу на 500 мл с механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 3,7 г (0,153 моль) металлического магния в стружке и 50 мл абсолютного диэтилового эфира. К холодильнику была присоединена промывалка с бензолом для подсчёта пузырьков и контролем за током аргона в системе. Прибор подключили к вакуумному насосу и проверили на герметичность. Систему заполнили аргоном, откачали смесь воздуха и аргона, снова заполнили аргоном. Раствор 16,9 г (0,119 моль) метилиодида в 20 мл абсолютного диэтилового эфира поместили в капельную воронку и одновременно добавили в реакционную смесь 1/6 часть раствора. Далее добавляли раствор CH_3I так, чтобы эфир равномерно кипел в течение 2 часов. После добавления всего CH_3I реакционную смесь нагревали 30 минут. Так как магний был взят в избытке, то по окончании реакции он растворился не полностью.

Для проверки чистоты ди-н-бутилового эфира на наличие н-бутилового спирта в пробирке было приготовлено небольшое количество реактива Гриньяра по аналогичной методике, добавлено немного эфира. При этом

видимых изменений не наблюдалось. Для сравнения был добавлен этиловый спирт. При этом наблюдалось бурное выделение газа.

Таким образом была доказана возможность использования очищенного ди-н-бутилового эфира в дальнейшем синтезе.

4.2.3. Получение 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенола

[15]

7,6 г 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола растворили при нагревании в 150 мл очищенного ди-н-бутилового эфира в колбе с обратным холодильником.

В колбу, где был получен реактив Гриньяра, добавляли горячий эфирный раствор кетона в течение 2 часов равными порциями. При этом смесь сначала становилась оранжевой, а при дальнейшем перемешивании желтела. После добавления всего кетона реакционная смесь стала оранжевой. Она была оставлена на ночь. Утром смесь была кремового цвета. В течение 4 часов велось перемешивание.

Гидролиз проводили насыщенным водным раствором хлорида аммония (100 г соли на 250 мл воды) до полного растворения осадка. При этом эфирный слой стал ярко-жёлтого цвета. Водный слой был дважды проэкстрагирован диэтиловым эфиром, эфирные вытяжки объединены, отделены от воды. Сушили эфирный раствор в течение ночи над безводным $MgSO_4$. Осушитель был отфильтрован. Далее была отогнана смесь эфиров на роторном испарителе. При этом в системе поддерживался вакуум 15-20 мм при температуре раствора около $60^\circ C$ (лит. данные для $(n-Bu)_2O$ $t_{кип}$ 61/65, 47/24). Эфир отогнали не до конца. Раствор стал оранжевого цвета. Его перенесли в прибор для перегонки под вакуумом и с помощью форвакуумного насоса перегнали при $t_{кип}$ 120-130 $^\circ C$ /2мм. (лит. данные – 120-125/3мм). Получили 5,3г. тёмного вязкого вещества, которое частично закристаллизовалось, $t_{пл}$ 74,8-83,2 $^\circ C$ (лит. данные – 77-79,5 $^\circ C$).

5. Обсуждение результатов

В результате ацилирования 2,6-ди-трет.-бутилфенола под действием уксусного ангидрида в присутствии хлорной кислоты был получен 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенол с выходом 42% от теории и 75% от методики, $t_{пл}$ 148-151,4°C (лит.данные – 147-148°C). Его структура подтверждена ИК-спектром в вазелиновом масле, где имеются области поглощения при 1670 и 3580 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний C=O и O-H групп (Рис.1).

2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропенилфенол был получен по реакции с избытком метилмагнийиодида с выходом 70% от теории и 94% от методики, $t_{пл}$ 74,8-83,2°C (лит.данные – 77-79,5°C), $t_{кип}$ 120-130°C/2мм (лит.данные – 120-125°C/3мм). Был сделан ИК-спектр полученного вещества в вазелиновом масле. Имеется полоса 3640 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям O-H группы (Рис.2). Также имеется широкая полоса 3440 $см^{-1}$, характерная для полиассоциированной O-H группы. Это может быть связано с водородными связями, возникающими между частицами вещества, находящимися во взвешенном состоянии в вазелиновом масле. В области 1620 $см^{-1}$ имеется слабая полоса которая может относиться к колебаниям ароматического кольца, а также может соответствовать валентным колебаниям C=C связи. Однако, для C=C связи сопряжённой с фенилом должна наблюдаться повышенная интенсивность.

Также, на спектре отсутствует полоса валентных C=O колебаний и не присутствует полоса колебаний O-H группы, характерная для третичного спирта, что должно было бы наблюдаться в случае, если бы реакция не прошла или прошла не до конца.

Таким образом, ИК-спектр не даёт возможность точно идентифицировать полученное вещество. Поэтому решено было не проводить завершающую стадию синтеза палладиевого комплекса вследствие дороговизны реагента – хлорида палладия до полной идентификации структуры вещества (посредством ПМР-спектроскопии), полученного во второй стадии.

Рис.1. ИК-спектр 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола.

6. Выводы

1. Были собраны литературные данные по методам синтеза 4-ацетил-2,6-ди-трет.-бутилфенола, 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропиленфенола и бис-[2-(4-окси-3,5-ди-трет.-бутилфенил)аллил]палладийдихлорида.
2. В две стадии был получен 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропиленфенол с суммарным выходом 30% от теории и 76% от методики.
3. Проведена идентификация полученных веществ по точкам их плавления и кипения, а также ИК-спектроскопией. Однако это не позволило однозначно идентифицировать полученный 2,6-ди-трет.-бутил-4-изопропиленфенол.

7. Список литературы

- [1] Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затруднённые фенолы. М.:Химия, 1972, 352 с.
- [2] Clinton C.D., Niles G.D. // J. Organ. Chem., 1960, V. 25, №8, p. 1429-1432.
- [3] Ершов В.В., Володькин А.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, №12, с. 2150-2154.
- [4] Hiroshi S., Shigeyoshi K., Hitoshi H., Masatoshi M. // Met. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1982, V. 15, №1, p. 71-74.
- [5] Karhu M. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans, 1979, Part 1, №7, p. 1661-1664.
- [6] Портных Н.В., Володькин А.А., Ершов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 2243-2244.
- [7] Нехорошев М.В., Ивахненко Е.П., Охлобыстин О.Ю. // ЖОрХ, 1977, Т. 13, вып. 3, с. 662.
- [8] Лиакумович А.Г., Толстикова Г.А., Юрьев В.П., Гурвич Я.А., Герштанов Ф.Б., Муртазина З.Т. Авт. св. СССР, кл. С07с 39/06, №368220 в ЖОХ, 1973, 23, 23Н117П.
- [9] Ting L.K., Yan K.M. // J. Chin. Chem. Soc., 1981, V. 28, №4, p. 209-211.
- [10] Гандельсман Л.З., Назаретян В.П., Хоменко Л.А., Ягупольский Л.М. // Укр. хим. ж., 1986, Т.52, №4, с. 405-406.
- [11] Matsuura T., Nishigana A., Cahnmann H.J. // J. Organ. Chem., 1962, V. 27, №10, p. 3620-3628.
- [12] Володькин А.А., Ершов В.В., Володькина В.И., Победимский Д.Г., Расулева Д.Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, №10, с. 2311-2313.
- [13] Hiroyoshi K., Motoshi W., Sachiyo O., Masato N. // Chem. Lett., 1980, №7, p. 793-794.
- [14] Akira N., Hitoshi I., Todashi S., Yasushi T., Teru M. // J. Organ. Chem., 1986, V. 51, №12, p. 2257-2266.

- [15] Kahovec J., Pivcova H., Pospisil J. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1971, V. 36, p. 1986-1994.
- [16] Lajos A. // Org. Prep. and Proced. Ind., 1982, V. 14, №3, p. 197-198.
- [17] Braun D., Cheier P. // Angew. Chem., 1971, V. 83, p.617.
- [18] Braun D., Maier B. // Macromol. Chem., 1973, V. 167, p. 119-127.
- [19] Velek J., Koutek B., Schmidt O., Pavlicova L., Soucek M. // Collect. Czech. Chem. Commun.,1976, V. 41, № 5, p. 1419-1425.
- [20] Fitton A.O., Rigby A., Hurlock R.J. // J. Chem. Soc., 1968, C, №8, с. 996-999.
- [21] Kahovec J., Pospisil J. // Chem. and Ind.,1969, V. 15, p.489-490.
- [22] Милаева Е.Р., Рубежов А.З., Ухин Л.Ю., Охлобыстин О.Ю. // Изв. АН. СССР. Сер. хим.,1980, №2, с. 443-446.
- [23] Milaeva E.R., Rubezhov A.Z., Prokofev A.I., Okhlobystin O.Y. // J. Organometal. Chem., 1980, V. 193, p. 135-145.
- [24] Милаева Е.Р., Рубежов А.З., Прокофьев А.И., Охлобыстин О.Ю. // Изв. АН. СССР. Сер. хим., 1978, с.1231-1232.
- [25] Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. Изд. МГУ, вып. 1,2, 1964, 419 с.

8. Благодарности

В конце своей курсовой работы хочу отметить людей, которые повлияли на её выполнение и оформление.

Хочу сказать спасибо Калявину В.А. за руководство моей практической работой в органическом практикуме, Грандберг К. И. за ценные указания по поводу работы там же, Галине Эвальдовне за отзывчивость на мои «требования», аспиранту Дмитрию за ценные советы.

Отдельное и самое большое спасибо Черткову Олегу за помощь при работе с библиотекой, при наборе данной работы и просто за моральную поддержку.